

© 1992 г. 01;02

О ВОЗМОЖНОСТИ СНИЖЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛЬНОГО БАРЬЕРА
ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ СОЛЬВАТИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ
В АММИАКЕ ПРИЖИМАЮЩИМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОЛЕМ

В. К. Мухоморов

Анализируется действие комбинации внешнего однородного электрического поля и сил изображения на энергию взаимодействия пары электронов, сольватированных в аммиаке вблизи границы раздела фаз конденсированная среда—газ. Показано, что в компенсирующем электрическом поле появляется дополнительное резонансное взаимодействие, приводящее к появлению добавочного эффективного потенциала притяжения. Получены уравнения, связывающие электрическое поле с частотами дипольных осцилляций. Указана величина электрического поля, для которого потенциальный барьер отталкивания между сольватированными электронами исчезает.

Принципиальная возможность существования связанных двухэлектронных квазимолекулярных образований в жидком аммиаке, напоминающих по своей структуре молекулу водорода, но со значительно меньшей энергией связи, обсуждалась [1–3]. Наличие таких двухэлектронных квазимолекул в металл-аммиачных растворах существенно меняет их свойства: паулиевская восприимчивость и сдвиг Найта уменьшаются, осуществляется фазовый переход диэлектрик—металл [4], сопровождающийся изменением проводимости раствора [4,5]. Однако связыванию электронов препятствует имеющийся на больших расстояниях между электронами потенциальный барьер, преодоление которого возможно за счет флуктуации скорости электронов, тепловой флуктуации поляризации диэлектрика либо за счет дебаевской экранировки дальнедействующих кулоновских сил отталкивания.

В настоящей работе обсуждается возможность снижения потенциального барьера и тем самым эффективного смещения динамического равновесия между сольватированными электронами (e_s) и двухэлектронными квазимолекулярными димерами (e_s)₂ в синглетном состоянии в направлении спаривания электронов.

На электроны, сольватированные в аммиаке вблизи границы раздела конденсирования среда—газ, действуют так называемые силы изображения [6,7]

$$F = \left(\frac{e}{2z} \right)^2 \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_2)}{\epsilon_1 (\epsilon_1 + \epsilon_2)}, \quad (1)$$

где z — расстояние e_s от плоской поверхности раздела фаз, e — заряд электрона, ϵ_1 и ϵ_2 — статические диэлектрические проницаемости конденсированной фазы 1 и газовой фазы 2 соответственно.

Начало координат совмещено с плоскостью раздела, ось z перпендикулярна поверхности и направлена в глубь полупространства, занятого фазой 1. Если $\epsilon_1 > \epsilon_2$, то сила изображения положительна и приводит к отталкиванию электрона от границы раздела. Положение электрона можно стабилизировать, наложив внешнее однородное электрическое поле $E_{\perp} = F/e$ (прижимающее) перпендикулярно плоскости раздела фаз и тем самым зафиксировав e на некотором равновесном расстоянии от поверхности.

Для описания состояний дополнительного электрона в аммиаке воспользуемся континуальной моделью автолокализованного электрона в приближении адиабатической и сильной связи. Запишем обобщенный гамильтониан с учетом действия сил изображения (1) и прижимающего однородного поля E в следующем виде:

$$\mathcal{H} = H - v_{Rz} (P_z - \hbar K_z), \quad (2)$$

где P_z — z -компонента полного момента системы, v_{Rz} — соответствует средней скорости e_s в z -направлении,

$$P_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \rho_z} + \sum_q \hbar q_z = b_q^+ b_q, \quad (3)$$

$$H = \frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla_r^2 + \sum_q \hbar \omega_0 b_q^+ b_q + \sum_q \left[V_q e^{iqr} b_q + V_q^* e^{-iqr} b_q^+ \right] - eE_{\perp} z + \frac{e^2(\epsilon_1 - \epsilon_2)}{4z \epsilon_1(\epsilon_1 + \epsilon_2)}. \quad (4)$$

Здесь учтено, что движение электрона, сильно взаимодействующего с продольной ветвью оптических колебаний полярной среды, осуществляется сложным образом [8]: на трансляционное движение его центра инерции (координата R , отсчитываемая от начала координат, совмещенного с плоскостью поверхности раздела фаз) накладывается флуктуационное движение электрона в поляризационной потенциальной яме (координата ρ). В гамильтониане (2)–(4) $r = R + \rho$; $z = R_z + \rho_0$; ω_0 — предельная ($q = 0$) частота продольной ветви оптических колебаний среды; $V_q = q^{-1} (2\pi\hbar\omega_0 e^2 / V_0 \epsilon^*)^{1/2}$ — фурье-коэффициенты взаимодействия электрона с длинноволновыми оптическими колебаниями; $\epsilon^{*-1} = \epsilon_{\infty}^{-1} - \epsilon_1^{-1}$ — эффективная диэлектрическая проницаемость среды, обусловленная поляризационным смещением диполей; $\epsilon_{\infty}^{1/2}$ — показатель преломления света на плато дисперсионной кривой между областью инфракрасного поглощения света либрационными колебаниями молекул аммиака и областью собственного поглощения электронов; V_0 — объем

однородного и изотропного континуума; m^* — изотропная эффективная масса электрона. Бозевские операторы рождения и уничтожения продольного оптического кванта b_q^+ и b_q удовлетворяют перестановочным соотношениям $[b_q, b_q^+] = \delta_{q,q'}$, $[b_q, b_{q'}] = [b_q^+, b_{q'}^+] = 0$.

Для разбавленных ($< 10^{-3}$ М) металл-аммиачных растворов применение методов адиабатической и сильной связи не приводит к внутренним противоречиям и оправдано с точки зрения применимости макроскопического приближения и теории эффективной массы. Критерии сводятся к неравенству $\hbar\omega_0 < \hbar\Omega_e < \hbar\omega_c$, где Ω_e — частота оптического перехода в максимуме полосы поглощения e_s ; ω_c — частота света, поглощаемая электронами основного вещества. В случае аммиака это неравенство можно записать в следующем виде: $0.03 < 0.89 < 6$ эВ.

В адиабатическом приближении в пределе сильной связи стационарную волновую функцию i -го состояния системы электрон и поле продольных длинноволновых поляризационных колебаний можно аппроксимировать произведением электронной волновой функции $\chi_i(\rho)$ и волновой функции ϕ_i нормальных колебаний континуума

$$\psi_i = \chi_i(\rho)\bar{\phi}_i. \quad (5)$$

Для нахождения энергии и волновой функции основного состояния системы минимизируем функционал $F = \langle \psi_i | \mathcal{H} | \psi_i \rangle$ по полной волновой функции при дополнительных условиях $\langle \chi_i | \chi_i \rangle = 1$ и $\langle \phi_i | \phi_i \rangle = 1$. Варьируя F по ϕ_i , получим после некоторых преобразований уравнение на собственные значения для нормальных колебаний континуума

$$\langle \chi_i | \mathcal{H} | \chi_i \rangle \phi_i = \varepsilon_i [\chi_i] \phi_i, \quad (6)$$

где

$$\begin{aligned} \varepsilon_i [\chi_i] = & \hbar K_z v_{R_z} + \langle \chi_i | -\frac{\hbar}{2m^*} \nabla_\rho^2 | \chi_i \rangle + \sum_q [\tilde{V}_q \rho_i(q) b_q^+ + \tilde{V}_q^* \rho_i^*(q) b_q^+] + \\ & + \sum_q \hbar \omega_q b_q^+ b_q + \langle \chi_i | eE_\perp (R_z + \rho_z) + \frac{e^2(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{4(R_z + \rho_z)\varepsilon_1(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)} | \chi_i \rangle - \\ & - v_{R_z} \langle \chi_i | \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \rho_z} | \chi_i \rangle. \end{aligned} \quad (7)$$

Здесь использовано тождество $\nabla_r \equiv \nabla_\rho$ [8], а также введены обозначения $\omega_q = \omega_0 - v_{R_z} q_z$, $\tilde{V}_q = V_q \exp(iqR)$, $\rho_i(q) = \langle \chi_i(\rho) | \exp(iq\rho) | \chi_i(\rho) \rangle$. Для медленных трансляционных скоростей v_{R_z} сольватированного электрона волновая функция $\chi_i(\rho)$ основного состояния может быть записана следующим образом:

$$\chi_l(\rho) = \chi_l^0(\rho) \exp(im^* v_{R_z} \rho_z / \hbar), \quad (8)$$

где $\chi_l^0(\rho)$ — волновая функция основного электронного состояния при $v_{R_z} = 0$.

Введем унитарное преобразование смещения

$$S_l = \exp \left[\sum_q \frac{1}{\hbar\omega_q} (\tilde{V}_q \rho_l(q) b_q - \tilde{V}_q^* \rho_l^*(q) b_q^+) \right], \quad (9)$$

позволяющее привести функционал (7) к диагональному виду. Подставляя (8) в (7) и применяя преобразование (9), представим функционал $\varepsilon_l[\chi_l^0]$ так:

$$\begin{aligned} \varepsilon_l[\chi_l^0] = & \hbar K_z v_{R_z} - \frac{\hbar^2}{2m^*} \langle \chi_l^0 | v_{\rho}^2 | \chi_l^0 \rangle - \frac{m^* v_{R_z}^2}{2} + \\ & + \sum_q \hbar\omega_q b_q^+ b_q - \sum_q \frac{|V_q \rho_l(q)|^2}{\hbar\omega_q} - eE_{\perp} R_z + eE_{\perp} \langle \chi_l^0 | \rho_z | \chi_l^0 \rangle + \\ & + \frac{e^2(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{4\varepsilon_1(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)} \langle \chi_l | \frac{1}{R_z + \rho_z} | \chi_l^0 \rangle. \end{aligned} \quad (10)$$

Аналогичным образом найдем собственное значение оператора полного импульса

$$\begin{aligned} \hbar K_z = & \langle \chi_l^0 | \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \rho_z} | \chi_l^0 \rangle + m^* v_{R_z} + \sum_q \hbar q_z [b_q^+ b_q - \frac{\tilde{V}_q \rho_l(q)}{\hbar\omega_q} b_q - \\ & - \frac{\tilde{V}_q^* \rho_l^*(q)}{\hbar\omega_q} b_q^+ + \frac{|V_q \rho_l(q)|^2}{(\hbar\omega_q)^2}]. \end{aligned} \quad (11)$$

Подставляя (11) в (10) и выполняя усреднение по волновой функции основного состояния φ_0 нормальных колебаний континуума, получим для полной энергии следующее выражение:

$$\begin{aligned} \varepsilon_l[\chi_l^0] = & \frac{m^* v_{R_z}^2}{2} - \frac{\hbar^2}{2m^*} \langle \chi_l^0 | (v_{\rho}^2) \chi_l^0 \rangle + \sum_q \frac{(2qv - \omega)(2q_z v_{R_z} - \omega_0)}{\hbar\omega_q^2} \times \\ & \times |V_q \rho_l(q)|^2 + v_{R_z} \langle \chi_l^0 | \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \rho_z} | \chi_l^0 \rangle + -eE_{\perp} R_z - eE_{\perp} \langle \chi_l^0 | \rho_z | \chi_l^0 \rangle - \end{aligned}$$

$$-\frac{e^2(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{4\varepsilon_1(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)} < \chi_l^0 | \frac{1}{R_z + \rho_z} | \chi_l^0 >. \quad (12)$$

Здесь учтено, что $b_{q0} = 0$. Для медленных скоростей движения знаменатель третьего слагаемого в (12) можно разложить в ряд по степеням малого параметра $q_z v_{R_z} / \omega_0 \ll 1$. Кроме того, для соблюдения требования применимости континуального приближения считаем, что равновесное расстояние R_0 от поверхности раздела фаз, на котором фиксируется e_s , больше его эффективного размера $R_s = 10(\hbar^2 \varepsilon^* / m^* e^2)$. Поэтому можно также разложить в ряд знаменатель последнего слагаемого в (12). Ограничиваясь квадратичными членами разложения, из (12) получаем

$$\begin{aligned} \varepsilon_l [\chi_l^0] &= \frac{m_1^{**} v_{R_z}^2}{2} - \frac{\hbar^2}{2m^*} < \chi_l^0 | (v_{\rho}^2) | \chi_l^0 > - \sum_q \frac{|V_q \rho_l(q)|^2}{\hbar \omega_0} + \\ &+ (-eE_{\perp} R_0 + \frac{e^2(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{4R_0^2 \varepsilon_1 (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)}) - (eE_{\perp} + \frac{e^2(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{4R_0^2 \varepsilon_1 (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)}) R_z + \\ &+ (eE_{\perp} + \frac{e^2(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{4R_0^2 \varepsilon_1 (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)}) < \chi_l^0 | \rho_z | \chi_l^0 > + (eE_{\perp} + \frac{e^2(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{4R_0^2 \varepsilon_1 (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)}) < \\ &< \chi_l^0 | \rho_z | \chi_l^0 > + \frac{e^2(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{4R_0^3 \varepsilon_1 (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)} R_z^2 + v_{R_z} < \chi_l^0 | \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \rho_z} | \chi_l^0 > + \\ &+ \frac{e^2(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{2R_0^3 \varepsilon_1 (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)} R_z < \chi_l^0 | \rho_z | \chi_l^0 >, \quad (13) \end{aligned}$$

где введена продольная эффективная масса m_1^{**} сольватированного электрона, связанная с движением его центра инерции,

$$m_1^{**} = m^* [1 + \frac{2}{m^*} \sum_q \frac{q_z^2}{\hbar \omega'_0} |V_q \rho_l(q)|^2]. \quad (14)$$

Четвертое слагаемое в (13) определяет равновесное расстояние локализации e_s от поверхности при заданной величине прижимающего поля E_{\perp}

$$R_0^2 = \frac{e(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{4E_{\perp} \varepsilon_1 (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)}. \quad (15)$$

Два последних слагаемых в (13), одновременно зависящих от переменных ρ_z и R_z , являются малыми величинами и ими можно пренебречь. Тогда внутренние степени свободы электрона и трансляционные переменные e_s в (13) разделяются и система распадается на две консервативные подсистемы. Перейдем в (13) от классических переменных по координате R_z к операторам. Получим два уравнения, одно из которых описывает быстрое движение электрона в поляризационной потенциальной яме

$$\begin{aligned} F[\chi_l^0] = & \frac{\hbar^2}{2m^*} \langle \chi_l^0 | v_{\rho}^2 | \chi_l^0 \rangle - \sum_q \frac{|V_q \rho_l(q)|^2}{\hbar \omega_0} + \\ & + \left[eE_{\perp} + \frac{e^2(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{4R_0^2 \varepsilon_1 (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)} \right] \langle \chi_l^0 | \rho_z | \chi_l^0 \rangle + \frac{e^2(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{4R_0^3 \varepsilon_1 (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)} \times \\ & \times \langle \chi_l^0 | \rho_z^2 | \chi_l^0 \rangle = T - U_1 + U_2 + U_3, \end{aligned} \quad (16)$$

а другое — медленное движение центра инерции e_s около положения равновесия R_0

$$- \frac{\hbar^2}{2m_1^{**}} \frac{d^2 \varphi_n^{(l)}}{dR_z^2} + \frac{m_1^{**} \Omega_1^2}{2} (R_z - R_0)^2 \varphi_n^{(l)} = E_n^{(l)} \varphi_n^{(l)}, \quad (17)$$

где частота классических осцилляций

$$\Omega_1^2 = \frac{e^2(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{2R_0^3 m_1^{**} \varepsilon_1 (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)}. \quad (18)$$

Собственные функции n -го колебательного состояния уравнения (17), как известно, можно записать

$$\varphi_{(n)}^{(l)}(\xi) = \left(\frac{\hbar}{\pi m_1^{**} \Omega_1} \right)^{1/4} \left(\frac{1}{2^n n!} \right)^{1/2} H_n \left[\xi \left(\frac{\hbar}{m_1^{**} \Omega_1} \right)^{1/2} \right] \exp \left(- \frac{\xi^2 \hbar}{2m_1^{**} \Omega_1} \right), \quad (19)$$

где $H_n(\xi)$ — полиномы Чебышева—Эрмита степени n , $\xi = R_0 - R_z$.

Предположим теперь, что в той же плоскости ху на большом расстоянии $X > R_s$ (для определенности считаем, что направление оси связи осцилляторов совпадает с осью х) от выбранного электрона находится еще один сольватированный электрон в основном состоянии. В этом случае функционал, описывающий быстрое движение двух взаимодействующих электронов, можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned}
 F_l = & \frac{\hbar^2}{2m^*} \sum_{\kappa=1,2} \langle \chi_l^0(1,2) | \nabla_{\rho_{\kappa}}^2 | \chi_l^0(1,2) \rangle - \sum_{q,\kappa=1,2} \frac{|V_q \rho_l^{(k)}(q)|^2}{\hbar\omega_0} + \\
 & + \left[eE_1 + \frac{e^2(\epsilon_1 - \epsilon_2)}{4R_0^2 \epsilon_1 (\epsilon_1 + \epsilon_2)} \right] \langle \chi_l^0(1,2) | \sum_{\kappa=1,2} \rho_z(\kappa) | \chi_l^0(1,2) \rangle + \\
 & + \left[\frac{e^2(\epsilon_1 - \epsilon_2)}{4R_0^3 \epsilon_1 (\epsilon_1 + \epsilon_2)} \right] \langle \chi_l^0(1,2) | \sum_{\kappa=1,2} \rho_z(\kappa) | \chi_l^0(1,2) \rangle + \\
 & + \frac{e^2}{\epsilon_{1,\infty}} \langle \chi_l^0(1,2) | \frac{1}{|r_1 - r_2|} | \chi_l^0(1,2) \rangle + \frac{e^2(\epsilon_1 - \epsilon_2)}{\epsilon_1(\epsilon_1 + \epsilon_2)(x^2 + 4z^2)^{1/2}}, \quad (20)
 \end{aligned}$$

где $\chi_l^0(1,2)$ — симметризованная двухэлектронная волновая функция l -го электронного состояния.

Предпоследнее слагаемое в (20) учитывает прямое межэлектронное взаимодействие, а последнее — перекрестное взаимодействие одного электрона с изображением другого.

Учитывая, что в пределе сильной связи электрона с продольными поляризационными колебаниями континуума полная самосогласованная энергия $|F_l| \gg \hbar\omega_0$ и осцилляции электрона на основном электронном уровне являются быстрыми по сравнению с либрационными колебаниями молекул аммиака, под ϵ_1 и ϵ_2 в функционалах (16) и (20) понимаются их высокочастотные значения $\epsilon_{1,\infty}$ и $\epsilon_{2,\infty}$. В том случае, если выбраны такие диэлектрические среды, что $\epsilon_{2,\infty} > \epsilon_{1,\infty}$, последнее слагаемое в (20) приводит к появлению дополнительного потенциала притяжения между электронами.

Функционал (20) был подробно проанализирован с учетом динамических межэлектронных корреляций в [1-3], где показано, что полная самосогласованная энергия F_l двухэлектронного образования в синглетном состоянии как функция параметра X на промежуточных расстояниях ($X = 6\hbar^2 \epsilon^* / e^2 m^*$) имеет минимум, на больших расстояниях ($X > 14\hbar^2 \epsilon^* / e^2 m^*$) характеризуется наличием потенциального барьера и при $X \rightarrow \infty$ имеет кулоновскую асимптотику.

Два осциллятора (17), находящиеся на расстоянии X друг от друга, взаимодействуют резонансным образом. Оператор взаимодействия в ди-

полном приближении для осцилляторов в изотропной диэлектрической среде можно записать следующим образом:

$$V = \frac{1}{\epsilon_1(\Omega_1)X^3} [D_1 D_2 - 3(D_1 n)(D_2 n)] \left[\frac{\epsilon_1(\Omega_1) + 2}{3} \right]^2, \quad (21)$$

где D_1 и D_2 — операторы дипольного момента первого и второго осцилляторов; n — единичный вектор, направленный вдоль вектора X , соединяющего центры тяжести осцилляторов.

Последний множитель в (21) учитывает поправки, связанные с внутренним полем поляризуемого диэлектрика [9].

Для оценок вещественной части диэлектрической проницаемости среды на частоте колебаний осциллятора (17) воспользуемся соотношением Дебая для полярных жидкостей

$$\epsilon_1(\Omega_1) = \epsilon_{1,\infty} + \frac{\epsilon_1 - \epsilon_{1,\infty}}{1 + (\Omega_1 \tau)^2}, \quad (22)$$

где $\tau = 1.5 \cdot 10^{-12}$ с [10] — макроскопическое время диполь-ориентационной релаксации аммиака. Рассеянием энергии в среде, связанным с запаздыванием релаксационной поляризации, пренебрегаем.

Уравнение, описывающее два одноименных гармонических осциллятора, связанных взаимодействием (21), относится к классу точно решаемых задач. Используя линейные преобразования $R_+ = R_z(1) + R_z(2)$ и $R_- = R_z(1) - R_z(2)$, одно уравнение связанных осцилляторов можно свести к двум уравнениям на собственные значения для несвязанных гармонических осцилляторов, но с новыми собственными частотами

$$H_{\text{осц}} \phi_n(\pm) = \frac{1}{4m^{**}} \frac{d^2 \phi_n(\pm)}{dR_{\pm}^2} + \frac{m^{**} \Omega_{\pm}^2 R_{\pm}^2}{4} \phi_n(\pm) = E_n(\pm) \phi_n(\pm), \quad (23)$$

где частоты колебаний равны соответственно

$$\Omega_{\pm} = \Omega_1 (1 + \nabla)^{1/2}, \quad \Delta = \frac{e^2}{m^{**} \epsilon_1^2 \epsilon_1(\Omega_1) X^3} \left(\frac{\epsilon_1(\Omega_1) + 2}{3} \right)^2. \quad (24)$$

Изменение энергии в результате взаимодействия двух осцилляторов равно

$$\Delta F = \langle E(+) \rangle + \langle E(-) \rangle - 2\langle E_0 \rangle, \quad (25)$$

где $\langle E \rangle = \text{Sp } \rho E / \text{Sp } \rho = (\hbar\Omega/2) \text{cth}(\hbar\Omega/2kT)$ — статистическое среднее энергии гармонического осциллятора, находящегося в термодинамическом равновесии с термостатом, при абсолютной температуре T ; $\rho =$

$= \exp(-H_{\text{осц}}/kT)$ - оператор плотности матрицы плотности; E_0 - энергия осциллятора, соответствующая (17).

Учитывая, что $\hbar\Omega_1/kT \ll 1$, получим из (25) оценку энергии резонансного взаимодействия двух осцилляторов

$$\Delta F = - (\Delta^2/16 kT) (\hbar\Omega_1)^2. \quad (26)$$

Таким образом, ΔF оказывается величиной отрицательной, что означает существование эффективной силы притяжения между осцилляторами. Учитывая, что Ω_1 определяется через прижимающее поле (см. (15) и (18)), из (23) можно найти величину E_{\perp} , при которой потенциальный барьер исчезает. Высота потенциального барьера зависит от величины отношения $\varepsilon/\varepsilon_{1,\infty}$, и для электронов, сольватированных в аммиаке ($\varepsilon^*/\varepsilon_{1,\infty} = 1.075$), значение $\Delta F = 1.5 \cdot 10^{-3} (e^4 m^*/\varepsilon^{*2} \hbar^2)$ при $X = 50 (\hbar^2 \varepsilon^*/e^2 m^*)^{2,3}$. На таких расстояниях перекрытием электронных оболочек автолокализованных электронов можно пренебречь. При определении ΔF за начало отсчета энергии принимаем полную самосогласованную энергию двух невзаимодействующих сольватированных электронов ($X \rightarrow \infty$).

Как следует из (18), частота Ω_1 связана с эффективной продольной массой m_1^{**} , которая в свою очередь определяется через электронную составляющую полной волновой функции. Поэтому необходимо предварительно проверить, насколько существенно влияет на волновую функцию действие комбинации электрического поля и сил изображения. Выберем максимально допустимое поле (с точки зрения применимости макроскопического приближения трехмерной автолокализации электрона) $E_{\perp} = 1.1 \cdot 10^{-4} \cdot m^{*2} e^5 / \hbar^4 \varepsilon^{*2}$, которое в соответствии с (15) получается при $R_0 = R_s$. Учитывая, что задача имеет выделенное направление вдоль оси z , выберем одноэлектронную стационарную волновую функцию основного состояния χ_l^0 в (16) в виде суперпозиции s и p_z -волновых функций

$$\begin{aligned} \chi_l^0(\rho) &\sim \chi_s(\rho)\chi_{p_z}(\rho) + C\chi_{p_z}(\rho), \\ \chi_s(\rho) &\sim (1 + \alpha\rho)\exp(-\alpha\rho), \quad \chi_{p_z}(\rho) \sim \rho_z \exp(-\beta\rho), \end{aligned} \quad (27)$$

где аппроксимирующие параметры C , α и β определяются из экстремальных свойств функционала (16), причем в точке глобального минимума должна выполняться теорема вириала

$$T = -U_3 + \frac{1}{2} (U_1 - U_2). \quad (28)$$

Из экстремальных свойств функционала (16) получаем значения параметров $\alpha = 0.5035 m^* e^2 / \hbar^2 \varepsilon^*$, $\beta = 0.263 m^* e^2 / \hbar^2 \varepsilon^*$ и $C = -0.098$. Ма-

ность параметра ϵ оправдывает сделанные приближения при выводе уравнений (16) и (18) и позволяет рассматривать поле E_{\perp} как слабое возмущение. Используя волновую функцию (27) из (14), находим продольную эффективную массу сольватированного электрона

$$m_1^{**} = 5.8 \cdot 10^{-3} (m^* e^2 / \epsilon^* \hbar^2)^3 (e^2 / \epsilon^* \omega_0^2), \quad (29)$$

которая практически совпадает со значением m_1^{**} в отсутствие поля [8], следовательно, эффективная масса мало чувствительна к влиянию рассматриваемых внешних воздействий. В формуле (29) учтено, что $m_1^{**} \gg m$. Найдем прижимающее поле E_{\perp} , при котором энергия резонансного взаимодействия будет в три раза превышать величину барьера отталкивания $\Delta F = 1.5 \cdot 10^{-3} (e^4 m^* / \epsilon^{*2} \hbar^2)^{[2,3]}$. Используя значение m_1^{**} из (29), получим из условия (26) частоту осцилляций $\Omega_1 = 2.83 \cdot 10^{-3} \omega_0$, которой соответствуют прижимающее поле $E_{\perp} = 1.11 \cdot 10^{-6} m^{*2} e^5 / \hbar^4 \epsilon^{*2}$ и равновесное расстояние $R_0 = 100 \epsilon^* \hbar^2 / m^* e^2 \gg R_s$, при следующих значениях параметров: $m^* = 1.73m$ [2], $T = 100$ К, $\epsilon_1 = 22.8$ и $\epsilon_{1,\infty} = 1.756$. Для газовой фазы над поверхностью аммиака приняли $\epsilon_2 = \epsilon_{2,\infty} = 1$. На этих расстояниях вклад от перекрестного взаимодействия (последнее слагаемое в (20)) достаточно надежно аппроксимируется формулой

$$W_x \approx \frac{e^2}{2R_0} \frac{\epsilon_{1,\infty} - \epsilon_{2,\infty}}{\epsilon_{1,\infty} (\epsilon_{1,\infty} + \epsilon_{2,\infty})} \approx 0.5 \cdot 10^{-3} e^4 m^* / \epsilon^{*2} \hbar^2 \quad (30)$$

и для выбранных условий $\epsilon_{1,\infty} > \epsilon_{2,\infty}$, очевидно, приводит к повышению потенциального барьера отталкивания.

В том случае, когда R меньше R и, следовательно, волновая функция электрона распространяется через границу раздела фаз, формула (1) не может быть использована из-за возникающей сингулярности на границе раздела. Однако в рассматриваемом случае, когда $R_0 \gg R_s$, электростатическое приближение (1) является вполне удовлетворительным.

Предельную частоту ω_0 , которую обычно связывают с упругими смещениями молекулярных диполей около их положений равновесия, можно оценить из ширины $W_{1/2}$ оптического спектра поглощения e_s на его пиковом уровне. Для достаточно низких температур [1]

$$W_{1/2} = 2(A_0^1 \hbar \omega \ln 2)^{1/2} \quad (31)$$

Энергия реорганизации A_0^1 полярной среды относится к фотопереходу $s \rightarrow p$ [12]. По экспериментальному значению $W_{1/2} = 0.46$ эВ [13] находим $\omega_0 = 5.5 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$.

Таким образом, в результате спаривания электронов при достаточно низких концентрациях ($< 10^{-1}$ МПМ) металл-аммиачных растворов¹ за счет влияния прижимающего поля можно ожидать изменения ряда их свойств, характерных для промежуточной области концентраций ($10^{-1} - 5$ МПМ) и, как принято считать [4], обусловленных образованием двухэлектронных комплексов, которые в свою очередь отвечают за фазовый переход диэлектрик—металл. К таким характеристикам относятся первые производные проводимости σ : $d\ln\sigma/dT$ и $d\sigma/dP$, где P — давление. При образовании синглетных пар производная по T имеет резкий максимум, а производная по P — минимум; кроме того, должны наблюдаться изменение знака производной термоэдс $\alpha - d\alpha/dT$, возрастание холловской постоянной, увеличение диамагнетизма раствора.

Частота Ω_1 может быть зафиксирована резонансным методом и ее смещение в коротковолновую область можно рассматривать наряду с перечисленными выше характеристиками как индикатор появления спаренных электронов. Действительно, как это следует из (18), резонансная частота Ω_2 димеров связана с частотой Ω_1 соотношением

$$\Omega_2 = (\sqrt{2} m_1^{**}/m_2^{**})\Omega_1 \approx 0.55 \Omega_1, \quad (32)$$

где эффективная масса димера $m_2^{**} = 1.49 \cdot 10^{-2} (m^* e^2 / \epsilon^* \hbar^2)^3 (e^2 / \epsilon^* \omega_0)^3$ [3].

Укажем условия, при которых возможна регистрация частоты Ω_1 . Рассмотрим в дипольном приближении действие внешнего осциллирующего поля на вероятность заселения возбужденного уровня гармонического осциллятора. Пусть электрическая компонента осциллирующего поля изменяется по закону

$$E(t) = \epsilon_0 \cos(\omega t), \quad (33)$$

а оператор возмущения $V_1 = -DE(t)$, где ϵ_0 — амплитуда напряженности электрического поля, ω — его круговая частота. В резонансном двухуровневом приближении теории возмущений и в пренебрежении релаксационными процессами вероятность заселения возбужденного уровня (17) под действием возмущения V_1 , близкого к резонансному, можно записать [14]

$$W = \frac{1}{2} \Omega_{01}^2 [1 - \cos(2\omega_1 t)] / 4\omega_1^2, \\ \omega_1 = \frac{1}{2} (\delta^2 + \Omega_{01}^2)^{1/2}, \quad (34)$$

где $\tilde{\Omega}_{01} = D_{01} \epsilon_0 / \hbar$ — частота Раби, $D_{01} = e(\hbar/2m_1^{**} \Omega_1)^{1/2}$ — матричный элемент дипольного перехода между ближайшими уровнями гармони-

¹ Учет дебаевского экранирования в электронно-ионной системе приводит к снижению потенциального барьера и не противоречит основным результатам работы.

ческого осциллятора, $\delta = \Omega_{01} - \omega$ — величина отстройки от точного резонанса.

При большой отстройке от резонанса $\delta^2 \gg \Omega_{01}^2$ вероятность заселения возбужденного уровня $W = \Omega_{01}^2 [1 - \cos(t\delta)] / 2\delta^2$ и при малой отстройке $\delta^2 \ll \Omega_{01}^2$ $W = [1 - \cos(t\Omega_{01})] / 2$. Очевидно, в том случае, если поле слабо отстроено от точного резонанса $\delta \neq 0$; $\delta^2 \gg \Omega_{01}^2$, вероятность заселения верхнего уровня никогда не достигает единицы. Как видно из (34), эффективно преодолеть влияние отстройки можно увеличивая напряженность поля ϵ_0 . При $\Omega_{01}^2 \gg \delta^2$ населенность верхнего уровня с большой частотой осциллирует между нулем и единицей, причем взаимодействие можно считать интенсивным, если $\epsilon_0 \geq \hbar / D_{01} \tau_{\text{имп}}$ и время импульсного воздействия $\tau_{\text{имп}}$ короче всех возможных времен релаксации.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Мухоморов В.К. // ФТП, 1982. Т. 16. Вып. 6. С. 1095—1096.
- [2] Мухоморов В.К. // Опт. и спектр. 1983. Т. 55. Вып. 2. С. 246—254.
- [3] Мухоморов В.К. // Хим. физика. 1983. Т. 2. № 5. С. 642—651.
- [4] Мотт Н.Ф. Переходы металл—изолятор. М.: Наука, 1979. 342 с.
- [5] Дмитренко И.М., Шеткин И.С. // Письма в ЖЭТФ. 1973. Т. 18. Вып. 8. С. 497—501.
- [6] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982. 620 с.
- [7] Шикин В.Б., Монарха Ю.П. Двумерные заряженные системы в гелии. М.: Наука, 1989. 157 с.
- [8] Боголюбов Н.Н. // Укр. мат. журнал. Т. 2. № 1. С. 3—24.
- [9] Агранович В.М., Галанин М.Д. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. М.: Наука, 1978. 383 с.
- [10] Ахадов Я.Ю. Диэлектрические свойства чистых жидкостей. М.: Стандарты, 1972. 411 с.
- [11] Пекар С.И. Исследования по электронной теории кристаллов. М.; Л.: ГИТТЛ, 1951. 256 с.
- [12] Мухоморов В.К. // Опт. и спектр. 1990. Т. 68. Вып. 4. С. 947—949.
- [13] Харт Э., Анбар М. Гидратированный электрон. М.: Атомиздат, 1973. 280 с.
- [14] Акулин В.М., Карлов Н.В. Интенсивные резонансные взаимодействия в квантовой электронике. М.: Наука, 1987. 311 с.

Агрофизический научно-исследовательский
институт
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
5 мая 1991 г.
В окончательной редакции
18 сентября 1991 г.